

Union of INVENTION SPECIFICATION (11) Number:
Soviet for a Certificate of Inventorship* 925969
Socialist -----
Republics (61) Related by Addition to

Certificate of Inventorship (51) Int.
-- Classifica-
[Seal of (22) Filed on October 10, 1980 tion:
the USSR] (21) Application No. 2989502/23-05 C 08 L 9/00
with Appended Application No. -- C 08 K 7/18
(23) Priority --
USSR State Published on May 7, 1982
Committee on Byulleten'** No. 17 (53) UDC:***
Inventions and Specification Published on 678.7 (088.8)
Discoveries May 7, 1982

(72) Inventors: Yu.N. Nikitin, M.S. Tsekhanovich, G.M. Davidan, A.G. Shvarts, N.N. Lezhnev, L.A. Goncharova, L.N. Oleinik, I.D. Balan and G.D. Minaeva
(71) Applicants: Vsesoyuznyi nauchno-issledovatel'skii institut tekhnicheskogo ugleroda i Nauchno-issledovatel'skii institut shinnoi promyshlennosti [All-Union Scientific Research Institute of Technical Carbon and Scientific Research Institute of the Tire Industry]

*Translator's Note: A form of Soviet patent.

**Translator's Note: Soviet patent gazette; full title Otkrytiya, izobreteniya, promyshlennye obraztsy, tovarnye znaki.

***Translator's Note: Universal Decimal Classification.

This invention relates to the tire industry, specifically to vulcanizable polymer compounds (rubber stocks) for tread, bead filler, and other tire parts.

There is known a vulcanizable rubber stock (polymer compound) based on carbon-chain rubber, which rubber stock contains, as filler, carbon with its elementary particles in fibrillar-tubular shape not bound into aggregates, with a particle length-to-diameter ratio of 20-300, in a quantity of 5-40 parts by weight to 100 parts by weight of rubber, the vulcanizates of which rubber stock are characterized by a high resistance to deformation, which is expressed in elevated stress values at small elongations [1].

The stated compound cannot, however, be used in tire production because of its unsatisfactory strength and high heat evolution upon repeated deformations of the vulcanized rubbers, especially those based on stereoregular rubbers.

Closest to the proposed one is a vulcanizable polymer compound based on carbon-chain rubbers, which is used in the fabrication of tread, bead filler and other tire parts, which compound includes, as filler, active furnace black in the form of aggregates of coalesced particles, spherical in shape with a diameter of 110-600 Å, with the components in the following proportion (in parts by weight): rubber, 100; furnace black, 40-100 [2].

But vulcanizates obtained from such a compound also exhibit high heat evolution with low resistance to deformation, which leads to rapid

bead wear, tread separation from the carcass, and resulting tire failure.

The purpose of the invention is to diminish the heat evolution and increase the resistance to deformation of vulcanized rubbers made from the compound.

This purpose is achieved by virtue of the fact that the known vulcanizable polymer compound based on carbon-chain rubber (or a mixture of rubbers), including as filler furnace black with aggregated particles of spherical shape having a diameter of 150-600 Å, contains, as an additional filler, carbon with particles of fibrillar-tubular shape in a weight ratio of the latter to furnace black of 1-10:90-99 and in an overall ratio of 50-100 parts by weight of filler to 100 parts by weight of rubber.

Example 1. In laboratory mills with a roll temperature of $70 \pm 5^{\circ}\text{C}$ and a charge of 300 g of rubbers, there is fabricated a vulcanizable polymer compound for tire bead filler having the following composition (in parts by weight): SKI-3 isoprene rubber, 50; SKMS-30ARK butadiene-methylstyrene rubber, 50; reclaimed rubber, 100; mercapto-benzothiazole disulfide, 0.9; zinc oxide, 4; magnesium oxide, 1; stearine, 4; oleic acid, 3; rosin, 3; "Rubrax,"* 20; phthalic anhydride, 0.5; PN-8Sh oil, 6; sulfur, 6.5; PM-50 furnace black (complying with All-Union State Standard GOST 7885-77-90**) and fibrillar-tubular carbon, 10.

10. The arithmetic mean diameter of the particles of PM-50 furnace

*Translator's Note: Mineral rubber.

**Translator's Note: The "90" may denote the content in parts by weight, but all three numbers were linked by hyphens in the original.

black is 550 Å, the degree of their coalescence into aggregates is 0.11, and the absorption coefficient for dibutylphthalate (DBP) is 102 mL/100 g. The arithmetic mean diameter of the fibrillar-tubular particles of the FT carbon is 920 Å, the degree of their coalescence is zero, the length-to-diameter ratio of the particles is 116, and the absorption coefficient for DBP is 185 mL/100 g. The total content of the mixture of furnace black with fibrillar-tubular carbon is 100 parts by weight to 100 parts by weight of the mixture of rubbers, with the fillers in the proportion of 90:10.

In a parallel process, there is prepared a control compound having the same composition but containing as filler only PM-50 furnace black, in a quantity of 100 parts by weight to 100 parts by weight of rubbers, as well as the same control compound with fibrillar-tubular carbon.

The fabrication of vulcanizable polymer compounds is repeated, the ratio of PM-50 furnace black and FT-15 carbon being changed from 90:10 to 86:14, 95:5, 96:4, 98:2 and 99:1 (to 100 parts by weight of rubbers).

The experimental and control vulcanizable polymer compounds are subjected to the Mooney test as set forth in GOST 10 722-76 and are vulcanized in a steam-heated hydraulic press for 800 min at a platen temperature of 143°C. The strength properties of the vulcanizates are determined in accordance with GOST 270-75; the heat evolution upon repeated compression with an amplitude of 10% (statistical load 10 kg), in accordance with GOST 20418-75.

The results of the testing of compounds and their vulcanizates are presented in Table 1.

Table 1.

	Experimental compounds with furnace black/carbon weight ratio						Control compounds	Quality control norms
	86:14	90:10	95:5	96:4	98:2	99:1	PM-50 (prior art)	FT-15
Minimum viscosity (Mooney) at 130°C, arbitrary units	40	38	38	36	37	36	36	72
Scorch time at 130°C, min	10,5	11,5	11,0	12,0	11,5	12,0	11,5	8,0
Properties of vulcanizates								
Stress at 50% elongation, kgf/cm ²	42	36	31	30	27	24	23	-
Tensile strength, kgf/cm ²	63	72	86	90	93	96	96	38
Relative elongation, %	30	98	110	115	132	136	140	35
Tear strength, kgf/cm ²	29	33	36	36	34	33	35	24
Hardness by TM-2,* arbitrary units	76	74	74	73	73	73	73	87
Heat evolution, °C	43	39	38	38	39	40	41	56

*Translator's Note: Hardness as measured with the TM-2 hardness gage; corresponds closely with Shore hardness. In reproduced numbers, commas denote decimal points.

Example 2. The fabrication and testing of the vulcanizable compound are performed as in Example 1, but the compound has the following composition (in parts by weight): SKI-3 isoprene rubber, 100; mercaptobenzothiazole disulfide, 0.2; "Sulphenamide BT,"* 0.8; sulfur, 3; zinc oxide, 5; stearine, 2; rosin, 2.5; "Rubrax," 5; PN-6Sh oil, 9; phenyl- β -naphthylamine, 0.5; N-nitrosodiphenylamine, 0.5; and a mixture of 27 parts by weight PM-105 furnace black complying with Technical Specification TU 11 562-67 and 30 parts by weight PM-50 furnace black with 4 parts by weight fibrillar-tubular carbon, 60. The diameter of the elementary particles of the PM-105 furnace black is 205 Å, the degree of their coalescence into aggregates is 0.09, and the absorption for DBP is 107 mL/100 g. The arithmetic mean diameter of the particles of FT carbon is 860 Å, the length-to-diameter ratio of the particles is 290, and the absorption coefficient for DBP is 230 mL/100 g. The ratio of furnace blacks and FT carbon is 93.3:6.7.

The results of testing of the experimental compound, in comparison with a control compound having the same composition but containing 30 parts by weight each of PM-105 industrial carbon and PM-50 to 100 parts by weight of rubber, are presented in Table 2.

Example 3. The fabrication and testing of the vulcanizable compound are performed as in Example 1, but the compound has the following composition (in parts by weight): SKMS-30ARK butadiene-methylstyrene rubber, 100; mercaptobenzothiazole disulfide, 2; zinc oxide, 5; stearine, 2; sulfur, 2; P-136M improved furnace black, 48; fibrillar-tubular

*Translator's Note: Soviet name for N,N-diethyl-2-benzthiazyl sulphenamide.

Table 2.

	Experimental compounds		Control compounds	
	2	3	2	3
Minimum viscosity (Mooney) at 130°C, arbitrary units	51	42	49	41
Mooney scorch time at 130°C, min	15	19	17	18
Properties of vulcanizates				
Stress at 50% elongation, kgf/cm ²	76	36	70	31
Stress at 200% elongation, kgf/cm ²	170	71	166	69
Tensile strength, kgf/cm ²	198	286	210	208
Relative elongation, %	230	420	250	450
Hardness by TM-2, arb. units	66	62	65	62
Tear strength, kgf/cm ²	105	39	110	40
Heat evolution, °C	28	36	31	41

Translator's Note: In reproduced numbers, commas denote decimal points.

carbon, 2. The diameter of the elementary particles of P-136M furnace black is 150 Å, the degree of their coalescence into aggregates is 0.07, and the absorption for DBP is 112 mL/100 g. The physical and chemical properties of the fibrillar-tubular carbon were listed in Example 1. The total content of furnace black and fibrillar-tubular carbon in the compound is 50 parts by weight to 100 parts by weight of carbon, the weight ratio of fillers being 96:4.

The results of testing of the experimental compound, in comparison with a control compound having the same composition but containing 50 parts by weight of P-136 industrial carbon to 100 parts by weight of rubber, are presented in Table 2.

From Table 1 it can be seen that the addition of fibrillar-tubular carbon, in the amount of 1% to 10% of the total quantity of the mixture of fillers, in the composition of a vulcanizable polymer compound based on a mixture of rubbers makes it possible to increase by 4-50% the stress at 50% elongation of vulcanized rubbers, said stress being an index of their resistance to deformation, and to decrease by 2-7% the heat evolution. The properties of the unvulcanized compounds undergo virtually no change, while the strength of the vulcanized rubbers is maintained within the limits of the standard (not less than 70 kgf/cm²). Other properties of the vulcanized rubbers (hardness, tear strength) are not greatly affected by the addition of fibrillar-tubular carbon within the limits stated in the application.

The data of Table 2 confirm the superiority of the proposed compound over the control compound with respect to stress at 100% elongation and heat evolution of the vulcanized rubbers.

Fibrillar-tubular carbon is cheaper than active furnace blacks; the technology for its production is simple and can be quickly adopted by the industrial carbon industry.

Claim

Vulcanizable rubber stock based on carbon-chain rubbers, including as filler furnace black with aggregated particles spherical in shape with a particle diameter of 150-600 Å, characterized by the fact that, for the purpose of lowering the heat evolution and increasing the resistance to deformation of vulcanized rubbers made from the stated stock, the latter contains, as an additional filler, carbon with particles of fibrillar-tubular shape, the ratio by weight of said carbon to the furnace black being 1-10:90-99, and the total content of filler being 50-100 parts by weight to 100 parts by weight of rubber.

Information sources considered in determining patentability:

- [1] USSR Avtorskoe svidetel'stvo [Certificate of Inventorship] 729211, class C 08 L 9/00, 1978.
- [2] USSR Avtorskoe svidetel'stvo based on Application No. 2813868/23-05, class C 08 L 9/00, 1979 (prior art).

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(II) 925969

(11) Дополнительное за. свид-зу —

(22) Заявлено 10.10.80 (21) 2989502/23-05

с присоединением заявки № —

(51) М. Кл.

С 03 Л 9/00
С 03 К 7/18

(23) Приоритет —

Опубликовано 07.05.82. Бюллетень № 17

(53) УДК 673.7
(088.8)

Дата опубликования описания 07.05.82

(12) Авторы
изобретения

Ю. Н. Никитин, М. С. Цеханович, Г. Н. Давидан, А. Г. Шварц,
Н. Н. Лежнев, Л. А. Гончарова, Л. Н. Олейник, И. Д. Балан
и Г. Д. Ниаева

(71) Заявители

Всесоюзный научно-исследовательский институт технического
углерода и Научно-исследовательский институт шинной
промышленности

(54) ВУЛКАНИЗУЕМАЯ РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ

1

Изобретение относится к шинной промышленности, а именно к вулканизуемым полимерным композициям (резиновым смесям) для протектора, наполнительного шнура и других деталей шины.

Известна вулканизуемая резиновая смесь (полимерная композиция) на основе карбоцепного каучука, включающая в качестве наполнителя углерод с фибрillo-трубчатой формой элементарных частиц, не связанных в агрегаты; при отношении длины к диаметру частиц 20-300 в количестве 5-40 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука, вулканизаты которых характеризуются высоким сопротивлением деформации, что выражается в повышенных значениях напряжений при малых удлинениях [1].

Однако указанная композиция не может применяться в производстве шин из-за недовлетворительной прочности и высокого теплосборбирования при многократных деформациях резин, особенно

2

но на основе стереорегулярных каучуков.

Наиболее близкой к предложенной вулканизуемая полимерная композиция на основе карбоцепных каучуков применяемаяся при изготовлении протектора, наполнительного шнура и других деталей шины, которая включает в качестве наполнителя активную пекную сажу в виде агрегатов сросшихся частиц сферической формы диаметром 110-600¹⁰ Å при следующем соотношении компонентов, мас.ч.: каучук 100, пекная сажа 40-100 [2].

Однако полученные из такой композиции вулканизаты также показывают высокое теплосборбование при низком сопротивлении деформации, что приводит к быстрой разнашиваемости борта, отслоению протектора от каркаса и в результате этого выходу покрышки из строя.

Целью изобретения является снижение теплосборбирования и повышение со-

противления деформации связи из конструкции.

Поставленная цель достигается тем, что известная вулканизуемая полимерная композиция на основе каучукопено-го каучука (или смеси каучуков), включающая наполнитель - печную сажу с агрегированными частицами сферической формы диаметром 150-600 Å, в качестве дополнительного наполнителя содержит углерод с частицами фибрillo-трубчатой формы при массовом соотношении последнего к печной саже 1-10:90-99 и общем содержании наполнителя 50-100 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Пример 1. На лабораторных вальцах при температуре валков $70 \pm 5^\circ\text{C}$ и загрузке каучуков 300 г готовят вулканизуемую полимерную композицию для наполнительного шнуря покрышки следующего состава, мас.ч.: изопреновый каучук СКИ-3 50, бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30АРК 50, регенерат 100, меркаптобензотиазолдисульфид 0,9, окись цинка 4, окись магния 1, стеарин 4, олеиновая кислота 3, канифоль 3, рубракс 5, масло ПН-6Ш 9, неозон Д 0,5 N - нитрозодифениламин 0,5 и смесь печных саж ПМ-105 по ТУ 11 562-67 27 мас.ч. и ПМ-50 (30 мас.ч.) с фибрillo-трубчатым углеродом (4 мас.ч.) 60. Диаметр элементарных частиц печной сажи ПМ-105 205 Å, степень их срастания в агрегаты 0,09 и абсорбция ДБФ 107 мл/100 г. Средне-арифметический диаметр частиц углерода ФТ 860 Å, отношение длины к диаметру частиц 290 и показатель абсорбции ДБФ 230 мл/100 г. Соотношение печных саж и углерода ФТ составляет 93,3:6,7.

Параллельно готовят контрольную композицию такого же состава, содержащую в качестве наполнителя одну печную сажу ПМ-50 в количестве 100 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуков, и такую же контрольную композицию с фибрillo-трубчатым углеродом.

Приготовление вулканизуемых полимерных композиций повторяют, изменяя соотношение печной сажи ПМ-50 и углерода ФТ-15 с 90:10 на 86:14 95:5, 96:4, 98:2 и 99:1 (на 100 мас.ч. каучуков).

Этические и контролльные вулканизуемые полимерные композиции испытывают по Мумм по ГОСТ 14 722-76 и вулканизуют в гидравлическом прессе с парогидравлическим нагревом в течение 800 мин при температуре плит 145°C . Прочностные свойства вулканизатов определяют по ГОСТ 270-75, теплообразование при многократном сжатии с амплитудой 10% (статистическая нагрузка 10 кг) - по ГОСТ 20418-75.

Результаты испытания композиций и их вулканизатов приведены в табл. 1.

Пример 2. Приготовление и испытание вулканизуемой композиции проводят по примеру 1, но композиция имеет следующий состав, мас.ч.: изопреновый каучук СКИ-3 100, меркаптобензотиазолдисульфид 0,2, сульфенанид ЕТ 0,8, сера 3, окись цинка 5, стеарин 2, канифоль 2,5, рубракс 5, масло ПН-6Ш 9, неозон Д 0,5 N - нитрозодифениламин 0,5 и смесь печных саж ПМ-105 по ТУ 11 562-67 27 мас.ч. и ПМ-50 (30 мас.ч.) с фибрillo-трубчатым углеродом (4 мас.ч.) 60. Диаметр элементарных частиц печной сажи ПМ-105 205 Å, степень их срастания в агрегаты 0,09 и абсорбция ДБФ 107 мл/100 г. Средне-арифметический диаметр частиц углерода ФТ 860 Å, отношение длины к диаметру частиц 290 и показатель абсорбции ДБФ 230 мл/100 г. Соотношение печных саж и углерода ФТ составляет 93,3:6,7.

Результаты испытания опытной композиции в сравнении с контрольной такого же состава, содержащей по 30 мас.ч. технического углерода ПМ-105 и ПМ-50 на 100 мас.ч. каучука, приведены в табл. 2.

Пример 3. Приготовление и испытание вулканизуемой полимерной композиции проводят по примеру 1, но композиция имеет следующий состав, мас.ч.: бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30АРК 100, меркаптобензотиазолдисульфид 2, окись цинка 5, стеарин 2, сера 2, улучшенная печная сажа Р-136М 48, фибрillo-трубчатый углерод 2. Диаметр элементарных частиц печной сажи Р-136М 150 Å, степень их срастания в агрегаты 0,07 и абсорбция ДБФ 112 мл/100 г. Физико-химические свойства фибрillo-трубчатого углерода приведены в примере 1. Общее содержание печной сажи и фибрillo-трубчатого углерода в композиции 50 мас.ч. на

100 мас.ч. каучука при массовом соотношении наполнителей 96:4.

Результаты испытания опытной композиции в сравнении с контрольной такого же состава, содержащей 50 мас.ч технического углерода П-136М на 100 мас.ч. каучука приведены в табл. 2.

Из табл. 1 видно, что введение от 1% до 10% фибрillo-трубчатого углерода от общего количества смеси наполнителей в составе вулканизуемой полимерной композиции на основе смеси каучуков позволяет на 4-50% увеличить напряжение при 50%-ном удлинении резин, являющееся показателем сопротивляемости их деформации, и на 2-7% снизить теплообразование. При этом свойства невулканизированных компози-

ций практически не изменяются, а прочность резин сохраняется в пределах нормы (не менее 70 кгс/см²). На другие свойства резин (твёрдость, сопротивление разрыву) добавки фибрillo-трубчатого углерода в заявленных пределах также не оказывают существенного влияния.

Данные табл. 2 подтверждают преимущества предложенной композиции перед контрольной по напряжению при 100%-ном удлинении и теплообразованию резин.

Фибрillo-трубчатый углерод дешевле активных пековых саж, технология его производства проста и может быть быстро освоена промышленностью технического углерода.

Таблица 1

Показатели	Опытные композиции при соотношении пекной сажи и углерода, мас.ч.						Контрольные композиции		Нормы контроля качества
	86:14	90:10	95:5	96:4	98:2	99:1	ПН-50 (прототип)	ФТ-15	
Минимальная вязкость по Нунни при 130°C, усл.ед.	40	38	38	36	37	36	36	72	-
Время начала подвулканизации при 130°C, мин	10,5	11,5	11,0	12,0	11,5	12,0	11,5	8,0	-
Свойства вулканизатов									
Напряжение при 50%-ном удлинении, кгс/см ²	42	36	31	30	27	24	23	-	-
Предел прочности при разрыве, кгс/см ²	63	72	86	90	93	96	96	38	Не менее 70
Относительное удлинение, %	80	98	110	115	132	136	140	35	Не более 550
Сопротивление разрыву, кгс/см ²	29	33	36	36	34	33	35	24	-
Твёрдость по ТМ-2, усл. ед.	76	74	74	73	73	73	73	87	-
Теплообразование, °C	43	39	38	38	39	40	41	56	-

Таблица 2

Показатели	Опытные композиции по примерам		Контрольные композиции по примерам	
	2	3	2	3
Минимальная вязкость по Муни при 130°C, усл. ед.	51	42	49	41
Время начала подвулканизации по Муни, при 130°C мин	15	19	17	18
Свойства вулканизатов				
Напряжение при 100%-ном удлинении, кгс/см ²	76	36	70	31
Напряжение при 200%-ном удлинении, кгс/см ²	170	71	166	69
Предел прочности при разрыве, кгс/см ²	198	286	210	288
Относительное удлинение, %	230	420	250	450
Твердость по ТН-2, усл. ед.	66	62	65	62
Сопротивление раздирю, кгс/см ²	105	39	110	40
Теплообразование, °С	28	36	31	41

Формула изобретения

Вулканизуемая резиновая смесь на основе карбоцепных каучуков, включающая наполнитель-печную сажу с агрегированными частицами сферической формы диаметром частиц 150-600 Å, отличающаяся тем, что, с целью снижения теплообразования и повышения сопротивления деформации резин из данной смеси, последняя содержит в качестве дополнительного на-

полнителя углерод с частицами фибрill-ло-трубчатой формы при соотношении по массе его к печной саже 1-10:90-99 и общем содержании наполнителя 50 - 100 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 729211, кл. C 08 L 9/00, 1978.

2. Авторское свидетельство СССР по заявке № 2813868/23-05, кл. C 08 L 9/00, 1979 (прототип).

Составитель В. Островский

Редактор Л. Веселовская

Техред З.Фанта

Корректор У. Пономаренко

Заказ 2883/7

Тираж 512

Подписьное

ВНИИПП Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ПИП "Патент", г. Ужгород, ул. Праскная, 4